

10/528154

PCT/JP03/11865

14.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 9月18日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-272101

[ST. 10/C]: [JP2002-272101]

出 願 人
Applicant(s): 日本ペイント株式会社

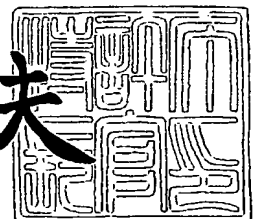


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 02-00145

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05D 3/10

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 坂本 裕之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 黒崎 孔伸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 川浪 俊孝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 森近 和生

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 斉藤 孝夫

【特許出願人】

【識別番号】 000230054

【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100120019

【弁理士】

【氏名又は名称】 八木 敏安

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0116684

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層体の製造方法及び積層体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン電着接着剤組成物を用いた電着工程によって導電性材に接着面を形成する工程（1）、前記工程（1）で得られた導電性材の接着面を機能性材の両面に接着させる工程（2）からなる積層体の製造方法であって、前記カチオン電着接着剤組成物は、接着時に金属表面と共有結合を形成する官能基を有するカチオン性樹脂からなり、加熱硬化時に揮発成分が実質的に発生しない

ことを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項2】 カチオン性樹脂は、不飽和結合を有している請求項1記載の積層体の製造方法。

【請求項3】 カチオン性樹脂組成物は、電着工程における電圧の印加により引き起こされる電極反応によって活性化された化学種が被膜中に発生し、前記活性化された化学種が硬化反応の進行を促進するものである請求項1又は2記載の積層体の製造方法。

【請求項4】 カチオン性樹脂は、スルホニウム基とプロパルギル基とを有するカチオン性樹脂組成物である請求項1、2又は3記載の積層体の製造方法。

【請求項5】 カチオン性樹脂組成物は、前記カチオン性樹脂組成物の固形分100gあたり、スルホニウム基5～400ミリモルとプロパルギル基10～495ミリモルとを含有し、かつ、スルホニウム基とプロパルギル基との合計含有量が500ミリモル以下である請求項1、2、3又は4記載の積層体の製造方法。

【請求項6】 カチオン性樹脂組成物は、前記カチオン性樹脂組成物の固形分100gあたり、スルホニウム基5～250ミリモルとプロパルギル基20～395ミリモルとを含有し、かつ、スルホニウム基とプロパルギル基の合計含有量が400ミリモル以下である請求項1、2、3、4又は5記載の積層体の製造方法。

【請求項7】 カチオン性樹脂組成物は、エポキシ樹脂を骨格とするものである請求項1、2、3、4、5又は6記載の積層体の製造方法。

【請求項 8】 エポキシ樹脂は、ノボラックレゾール型エポキシ樹脂又はノボラックフェノール型エポキシ樹脂であり、かつ、数平均分子量が 700～5000 である請求項 7 記載の積層体の製造方法。

【請求項 9】 工程（1）と工程（2）と間に乾燥工程を含む請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の積層体の製造方法。

【請求項 10】 工程（2）は、加熱接着工程と加熱硬化工程とからなる請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 又は 9 記載の積層体の製造方法。

【請求項 11】 機能性材は、有機物又は無機物からなるものである請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の積層体の製造方法。

【請求項 12】 請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 又は 11 記載の積層体の製造方法により得られることを特徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、積層体の製造方法及び積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子材料分野においては、複数の導電性材を絶縁層を介して接着したり、導電性材と機能性材とを絶縁層を介して接着したりすることが行われており、このような絶縁層を形成することが要求される用途としては、例えば、プリント配線板、コンデンサフィルム等を挙げることができる。このような電子材料分野における絶縁層としては、耐熱性及び絶縁性に優れたポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂からなるものが使用されている。

【0003】

このようなポリイミド樹脂やポリイミド樹脂による接着の方法は、有機溶剤に溶解した組成物を形成し、この組成物を接着面に塗布し、被接着面と接着することによって積層を行うものである。このようにして形成された接着層が同時に絶縁層としての性質も有するものである。ポリイミド樹脂及びポリアミド樹脂は、優れた絶縁性及び耐熱性を有するため、電子材料分野における積層体形成のための

絶縁層として良好な性質を有するものである。

【0004】

しかしながら、ポリイミド、ポリアミド樹脂は、絶縁性、耐熱性には優れているが、接着層を形成する際にN-メチルピロリドン等の有機溶媒を使用する必要がある。このような有機溶剤の使用は、環境面で好ましくない。また、フィルム内に有機溶剤が残存することにより、金属層の接着に使用する場合は、十分な接着強度が得られない場合があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、導電性材と機能性材との間の絶縁性及び接着強度に優れ、製造に際して有機溶媒を使用する必要がない積層体の製造方法、及び、それにより得られる積層体を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、カチオン電着接着剤組成物を用いた電着工程によって導電性材に接着面を形成する工程（1）、上記工程（1）で得られた導電性材の接着面を機能性材の両面に接着させる工程（2）からなる積層体の製造方法であって、上記カチオン電着接着剤組成物は、接着時に金属表面と共有結合を形成する官能基を有するカチオン性樹脂からなり、加熱硬化時に揮発成分が実質的に発生しないことを特徴とする積層体の製造方法である。

【0007】

上記カチオン性樹脂は、不飽和結合を有していることが好ましい。

上記カチオン性樹脂組成物は、電着工程における電圧の印加により引き起こされる電極反応によって活性化された化学種が被膜中に発生し、上記活性化された化学種が硬化反応の進行を促進するものであることが好ましい。

【0008】

上記カチオン性樹脂は、スルホニウム基とプロパルギル基とを有するカチオン性樹脂組成物であることが好ましい。

上記カチオン性樹脂組成物は、上記カチオン性樹脂組成物の固形分100gあた

り、スルホニウム基 5 ～ 4 0 0 ミリモルとプロパルギル基 1 0 ～ 4 9 5 ミリモルとを含有し、かつ、スルホニウム基とプロパルギル基との合計含有量が 5 0 0 ミリモル以下であることが好ましい。

【0 0 0 9】

上記カチオン性樹脂組成物は、上記カチオン性樹脂組成物の固形分 1 0 0 g あたり、スルホニウム基 5 ～ 2 5 0 ミリモルとプロパルギル基 2 0 ～ 3 9 5 ミリモルとを含有し、かつ、スルホニウム基とプロパルギル基の合計含有量が 4 0 0 ミリモル以下であることが好ましい。

【0 0 1 0】

上記カチオン性樹脂組成物は、エポキシ樹脂を骨格とするものであることが好ましい。

上記エポキシ樹脂は、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂又はノボラックフェノール型エポキシ樹脂であり、かつ、数平均分子量が 7 0 0 ～ 5 0 0 0 であることが好ましい。

【0 0 1 1】

上記工程（１）と上記工程（２）と間に乾燥工程を含むことが好ましい。

上記工程（２）は、加熱接着工程と加熱硬化工程とからなることが好ましい。

上記機能性材は、有機物又は無機物からなるものであることが好ましい。

【0 0 1 2】

本発明はまた、上記積層体の製造方法により得られることを特徴とする積層体でもある。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0 0 1 3】

本発明の積層体の製造方法によって製造される積層体は、例えば、図 1 に示されたような構造を有するものである。図 1 に示した積層体は、機能性材 2 の両側に接着層 3 を介して導電性材 1 が接着されてなるものである。上記接着層 3 は、同時に絶縁層としての役割も果たすことができるため、導電性材 1 及び機能性材 3 とを電氣的に絶縁された状態で接着することが必要とされる場合に、特に本発明の積層体の製造方法を好適に適用することができる。

【0014】

本発明の積層体の製造方法における第一の工程は、導電性材カチオン電着接着剤組成物を用いた電着工程を行うことによって導電性材の各々に接着性樹脂層を有する接着面を形成する工程（1）である。すなわち、上記工程（1）は、カチオン電着接着剤組成物を用いたカチオン電着工程によって、導電性材の表面上に接着性樹脂層を形成し、表面に接着性樹脂層を有する導電性材を得る工程である。本発明の積層体の製造方法は、接着性樹脂層の形成を電着工程によって行うものであるため有機溶媒の使用が不要であり、環境に対する負荷を低減することができる。

【0015】

上記工程（1）で使用されるカチオン性樹脂は、接着時に金属表面と共有結合を形成する官能基を有するものである。すなわち、上記カチオン性樹脂は、電着工程及び接着工程を経ることによって、カチオン性樹脂と金属表面との間に共有結合が形成される性質を有することが必要である。このような性質によって、接着層と金属表面との接着強度が良好なものになり、特別な表面処理を経ていない金属表面に対しても接着を行うことができる。この機構の詳細は明らかではないが、電解により被膜中に活性化した化学種が発生し、この化学種が、導電性材における金属原子と共有結合を形成したり、共有結合の形成を促進すると考えられる。上記官能基としては、例えば、スルホニウム基等を挙げることができる。

【0016】

上記共有結合の存在の確認方法としては、例えば、XPS（光電子分光分析）法によって測定された硫黄原子の2p軌道のスルフィドのケミカルシフトにより行うことができる。

【0017】

上記工程（1）で使用されるカチオン電着接着剤組成物は、加熱硬化時に揮発成分が実質的に発生しないものである。カチオン電着接着剤組成物を用い、電着工程によって接着層を形成し、更に形成された樹脂層を加熱硬化することによって硬化樹脂層からなる接着層を得た場合には、硬化の工程において、接着層を構成するビヒクル成分の一部が揮発する場合がある。上記揮発成分の発生は、接着強

度、絶縁性能の低下や不均一化の原因となるおそれがある。また、揮発成分の発生は、環境面からも好ましいことではない。上記カチオン電着接着剤組成物は、加熱硬化時に揮発成分が実質的に発生しないものであることから、上記の問題が発生しない。

【0018】

なお、本明細書において揮発成分が実質的に発生しないとは、硬化反応からみて発生することが当然に予測されるような揮発成分が発生しないことをいう。例えば、ブロックイソシアネートを硬化剤として使用する硬化系であれば、ブロック剤が揮発成分として発生し、縮合反応によって硬化する硬化系であれば、縮合反応によって発生する揮発成分が発生することが硬化反応からみて当然に予測される。上記揮発成分が実質的に発生しないカチオン電着接着剤組成物は、このような揮発成分の発生が予想されないようなカチオン性樹脂からなるものである。カチオン電着接着剤組成物は、硬化系を選択することによって揮発成分が実質的に発生しないものとしてすることができる。上記揮発成分が発生しない硬化系としては、特に限定されず、例えば、プロパルギル／アレン硬化系、活性メチレン基の α 、 β -不飽和結合へのマイケル付加硬化系及び酸化重合硬化系等を挙げることができる。

【0019】

上記工程(1)で使用されるカチオン性樹脂は、不飽和結合を有するものであることが好ましい。すなわち、不飽和結合の重合による硬化反応によって接着層が形成されるものである。これにより、硬化時に揮発成分の発生量を抑制することができ、接着層中に揮発成分が存在することによる接着強度や絶縁効果の低下、不均一化を防止することができる。このような不飽和結合は、不飽和結合が重合して反応が進行する硬化系を形成するものであれば特に限定されず、例えば、プロパルギル／アレン硬化系、活性メチレン基の α 、 β -不飽和結合へのマイケル付加硬化系及び酸化重合硬化系等の硬化系を形成する不飽和結合等を挙げることができる。

なお、本明細書において、不飽和結合とは、炭素-炭素二重結合、又は、炭素-炭素三重結合を表すものである。

【0020】

上記工程（１）で使用されるカチオン電着接着剤組成物は、電着工程における電圧の印加により引き起こされる電極反応によって活性化された化学種が被膜中に発生し、上記活性化された化学種が硬化反応の進行を促進するものであることが好ましい。

即ち、被膜の硬化反応を促進させるためには、予め、電着工程において電圧が印加され、電気化学的な反応を生じることが好ましく、単に加熱することのみによっては、硬化反応の進行が極めて少ない性質を有するものであるため、電圧の印加によって生じるジュール熱によって浴中で硬化反応が進行することがなく浴安定性の点から好ましい。「硬化反応の進行」とは、硬化反応によって硬化膜が実際に得られることを意味するものである。従って、化学反応としての硬化反応がたとえ生じたとしても、硬化膜を得ることができなかった場合には、硬化反応が進行したとはみなさない。

【0021】

上述したような性質は、電着工程において、被塗物に電圧が印加され、被膜を形成するとともに、電子の授受を伴う電極反応によって活性化された化学種を上記被膜中に発生させ、その化学種が、上記被膜の硬化反応の進行に関与することを要因とするものである。

【0022】

上述したような性質を具体的に説明すると、上記活性化された化学種は、例えば、上記被膜の硬化を引き起こすためのラジカルや、上記ラジカルを容易に発生させることができるもの等として被膜中に発生し、硬化反応の進行やその他の反応を促進するものである。上記被膜の硬化反応が加熱硬化工程で開始される場合には、その活性化の状態は、加熱硬化工程まで保持される。

【0023】

上記工程（１）で使用されるカチオン電着接着剤組成物は、電着工程及び加熱工程からなる電着塗装方法に使用される場合、電着工程及び加熱工程の両工程が、ともに被膜の硬化を支配することになる。即ち、電着工程において、被膜を形成するとともに、硬化系を構成する必須の成分を形成させて、完全な硬化系を構成

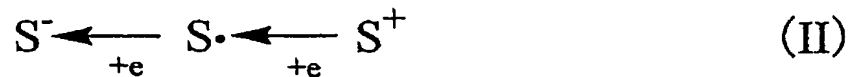
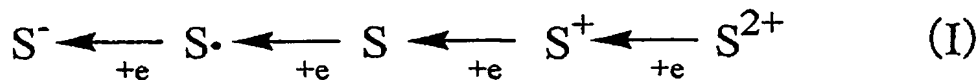
することにより、被膜の硬化反応の進行の準備が行われ、その後の加熱工程において、上記電着工程において完成された硬化系による被膜の硬化反応が進行し、硬化を完結させることができる。もちろん、硬化反応の開始は、加熱工程に限られるものではなく、電着工程においても、硬化系を構成する必須の成分が形成された後であれば、起こりうるものであることは当然である。

【0024】

上記工程（1）で使用されるカチオン電着接着剤組成物において、上記電着工程における電圧の印加により引き起こされる電極反応の機構は、下記式（I）又は式（II）で表されるものである。上記電着工程においては、上記電極反応は、電極上に析出した物質（基質；式中、「S」で表す。）が有する官能基に対して電子を供与することにより行われる。

【0025】

【化1】



【0026】

上記活性化された化学種は、上記式（I）及び式（II）で表される反応において、上記反応中に生成するアニオン及びラジカルである。これらは単独であっても硬化反応の進行に関与することができ、2種以上を併用しても同様の性質を得ることができる。ここで、上記アニオンは、具体的には、上記カチオン電着接着剤組成物に含まれる成分が電極反応により電気化学的に変化することにより得られる電解発生塩基として形成されるものである。この時、発生したアニオンと基材である導電性材とによって強固な共有結合が形成されることが考えられる。

【0027】

上記式（I）及び式（II）で表される反応は、上記電極反応における電極電位の大きさにより制御することが可能であるので、上記電極電位を調節することに

よって、上記活性化された化学種を必要量発生させることができる。

【0028】

上記電解発生塩基及び上記ラジカルとしては特に限定されないが、例えば、アンモニウム、スルホニウム、ホスホニウム等のオニウム基等を支持電解質として電圧を印加して発生するもの等を挙げることができる。上記オニウム基は、上記電圧を印加した際に生じる水酸化物イオンを保持する場合には、電解発生塩基となる。この電解発生塩基は、上記被膜中に存在し、上記被膜の硬化に関与する。また、上記オニウム基は、電極付近でラジカルを形成することができ、このラジカルもまた、上記被膜の硬化に関与することができる。

【0029】

上記カチオン電着接着剤組成物は、例えば、基体樹脂、顔料分散樹脂等の樹脂成分中に水和官能基としてオニウム基を含有させたり、樹脂成分以外の成分としてオニウム基を有する化合物を添加したりすることによって、上記電極反応において活性化された化学種を得ることができる。

【0030】

上記カチオン電着接着剤組成物は、カチオン性樹脂がスルホニウム基とプロパルギル基とを有するカチオン性樹脂組成物であることが好ましい。

上記スルホニウム基とプロパルギル基とを有するカチオン性樹脂組成物は、アニオン性基であるスルホニウム基が、電着工程において電圧の印加によって引き起こされる電極反応によって活性化されラジカルやアニオンの発生源となって硬化反応の進行を促進し、かつスルホニウム基のイオウ原子が、導電性材上の金属原子と共有結合を形成する。またプロパルギル基は、不飽和結合の重合によって硬化反応を生じるものであって、硬化反応によって揮発成分を発生しない。また、プロパルギル基の反応は、電着工程において電圧の印加によって引き起こされる電極反応によって活性化されたスルホニウム基由来のラジカルやアニオンによって、促進されるものである。このように、これら2つの官能基によって本発明のカチオン接着剤組成物において要求される複数の機能を総て満足する点で効率的である。また、スルホニウム基のイオウ原子と導電性材との間に形成される結合は、効率良く形成され、かつ結合の強度も強いものであるため、接着強度を向上

させることができる。更に、上記カチオン性樹脂組成物を含有するカチオン電着接着剤組成物によって形成された塗膜は、絶縁性も良好である。

【0031】

上記工程（1）で使用されるカチオン電着接着剤組成物において、上記カチオン性樹脂がスルホニウム基とプロパルギル基とを有するカチオン性樹脂組成物である場合には、上記カチオン性樹脂組成物を構成する樹脂は、一分子中にスルホニウム基及びプロパルギル基の両者を有していてもよいが、必ずしもその必要はなく、例えば、一分子中にスルホニウム基又はプロパルギル基のいずれか一方だけを有していてもよい。この後者の場合には、樹脂組成物全体として、これら2種の硬化性官能基の全てを有している。即ち、上記カチオン性樹脂は、スルホニウム基及びプロパルギル基を有する樹脂からなるか、スルホニウム基だけを有する樹脂及びプロパルギル基だけを有する樹脂の混合物からなるか、又は、これらすべての混合物からなるものであってもよい。上記カチオン性樹脂は、上述の意味においてスルホニウム基及びプロパルギル基を有する。

【0032】

上記スルホニウム基は、上記カチオン性樹脂組成物の水和官能基である。スルホニウム基は、電着工程で一定以上の電圧又は電流を与えられると、電極上で電解還元反応をうけてイオン性基が消失し、不可逆的に不導体化することができる。上記カチオン電着接着剤組成物は、このことにより高度のつきまわり性を発揮することができるものと考えられる。

【0033】

また、この電着工程においては、電極反応が引き起こされ、生じた水酸化物イオンをスルホニウム基が保持することにより電解発生塩基が電着被膜中に発生するものと考えられる。この電解発生塩基は、電着被膜中に存在する加熱による反応性の低いプロパルギル基を、加熱による反応性の高いアレン結合に変換することができる。

【0034】

上記カチオン性樹脂組成物の骨格となる樹脂としては特に限定されないが、エポキシ樹脂が好適に用いられる。

上記エポキシ樹脂としては、1分子中に少なくとも2つ以上のエポキシ基を有するものが好適に用いられ、例えば、エピビスエポキシ樹脂、これをジオール、ジカルボン酸、ジアミン等により鎖延長したもの；エポキシ化ポリブタジエン；ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂；ノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂；ポリグリシジルアクリレート；脂肪族ポリオール又はポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル；多塩基性カルボン酸のポリグリシジルエステル等のポリエポキシ樹脂を挙げることができる。なかでも、硬化性を高めるための多官能基化が容易であるので、ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂、ポリグリシジルアクリレートが好ましい。なお、上記エポキシ樹脂の一部は、モノエポキシ樹脂であってもかまわない。

【0035】

上記カチオン性樹脂組成物は、上記エポキシ樹脂を骨格とする樹脂からなり、数平均分子量は、下限500、上限20000であることが好ましい。500未満であると、電着工程の塗装効率が悪くなり、20000を超えると、基板表面で良好な被膜を形成することができない。上記数平均分子量は樹脂骨格に応じてより好ましい分子量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、下限700、上限5000であることが好ましい。

【0036】

上記カチオン性樹脂組成物中のスルホニウム基の含有量は、後述するスルホニウム基及びプロパルギル基の含有量の条件を充たした上で、上記カチオン性樹脂組成物の固形分100gあたり、下限5ミリモル、上限400ミリモルである。5ミリモル/100g未満であると、充分なつきまわり性や硬化性を発揮することができず、また、水和性、浴安定性が悪くなる。400ミリモル/100gを超えると、導電性材表面への被膜の析出が悪くなる。上記スルホニウム基の含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、カチオン性樹脂組成物の固形分100gあたり、上記下限は、5ミリモルであることがより好ましく、10ミリモルであることが更に好ましい。ま

た、上記上限は、250ミリモルであることが好ましく、150ミリモルであることが更に好ましい。

【0037】

上記カチオン性樹脂組成物の有するプロパルギル基は、上記カチオン電着接着剤組成物において、硬化官能基として作用する。また、理由は不明であるが、スルホニウム基と併存することにより、カチオン電着接着剤組成物のつきまわり性を一層向上させることができる。

【0038】

上記カチオン性樹脂組成物の有するプロパルギル基の含有量は、後述するスルホニウム基及びプロパルギル基の含有量の条件を充たした上で、上記カチオン性樹脂組成物の固形分100gあたり、下限10ミリモル、上限495ミリモルである。10ミリモル/100g未満であると、充分なつきまわり性や硬化性を発揮することができず、495ミリモル/100gを超えると、電着接着剤として使用した場合の水和安定性に悪影響を及ぼすおそれがある。上記プロパルギル基の含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、カチオン性樹脂組成物の固形分100gあたり、上記下限は、20ミリモルであることがより好ましく、上記上限は、395ミリモルであることがより好ましい。

【0039】

上記カチオン性樹脂組成物の有するスルホニウム基及びプロパルギル基の合計含有量は、カチオン性樹脂組成物の固形分100gあたり、500ミリモル以下であることが好ましい。500ミリモル/100gを超えると、樹脂が実際には得られなかったり、目的とする性能が得られないことがある。上記カチオン性樹脂組成物の有するスルホニウム基及びプロパルギル基の合計含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、400ミリモル以下であることがより好ましい。

【0040】

上記カチオン性樹脂組成物中のプロパルギル基の一部は、アセチリド化されていてもよい。アセチリドは、塩類似の金属アセチレン化物である。上記カチオン性樹脂組成物中のアセチリド化されるプロパルギル基の含有量は、カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、下限 0.1 g、上限 40 ミリモルであることが好ましい。0.1 ミリモル未満であると、アセチリド化による効果が充分発揮されず、40 ミリモルを超えると、アセチリド化が困難である。この含有量は、使用する金属に応じてより好ましい範囲を設定することが可能である。

【0041】

上記アセチリド化されたプロパルギル基に含まれる金属としては、触媒作用を発揮する金属であれば特に限定されず、例えば、銅、銀、バリウム等の遷移金属を挙げることができる。これらのうち、環境適合性を考慮するならば、銅、銀が好ましく、入手容易性から、銅がより好ましい。銅を使用する場合、上記カチオン性樹脂組成物中のアセチリド化されるプロパルギル基の含有量は、カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり 0.1～20 ミリモルであることがより好ましい。

【0042】

上記カチオン性樹脂組成物中のプロパルギル基の一部をアセチリド化することにより、硬化触媒を樹脂中に導入することができる。このようにすれば、一般に、有機溶媒や水に溶解又は分散しにくい有機遷移金属錯体を使用する必要がなく、遷移金属であっても容易にアセチリド化して導入可能であるので、難溶性の遷移金属化合物であっても自由に接着剤組成物に使用可能である。また、遷移金属有機酸塩を使用する場合のように、有機酸塩がアニオンとして電着浴中に存在することを回避でき、更に、金属イオンが限外ろ過によって除去されることはなく、浴管理や電着接着剤の設計が容易となる。

【0043】

上記カチオン性樹脂組成物には、所望により、炭素－炭素二重結合を含有させてもよい。上記炭素－炭素二重結合は、反応性が高いので硬化性を一層向上させることができる。

【0044】

上記炭素－炭素二重結合の含有量は、後述するプロパルギル基及び炭素－炭素二重結合の含有量の条件を充たした上で、カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、下限 10 ミリモル、上限 485 ミリモルが好ましい。10 ミリモル／100 g 未満であると、添加により十分な硬化性を発揮することができず、485 ミリモル／100 g を超えると、電着接着剤として使用した場合の水和安定性に悪影響を及ぼすおそれがある。上記炭素－炭素二重結合の含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、下限 20 ミリモル、上限 375 ミリモルであることが好ましい。

【0045】

上記炭素－炭素二重結合を含有する場合、上記プロパルギル基及び炭素－炭素二重結合の合計含有量は、カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、下限 80 ミリモル、上限 450 ミリモルの範囲内であることが好ましい。80 ミリモル／100 g 未満であると硬化性が不十分となるおそれがあり、450 ミリモル／100 g を超えるとスルホニウム基の含有量が少なくなり、つきまわり性が不十分となるおそれがある。上記プロパルギル基及び炭素－炭素二重結合の合計含有量は、用いられる樹脂骨格に応じてより好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型エポキシ樹脂の場合には、カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、下限 100 ミリモル、上限 395 ミリモルであることがより好ましい。

【0046】

また、上記炭素－炭素二重結合を含有する場合、上記スルホニウム基、プロパルギル基及び炭素－炭素二重結合の合計含有量は、カチオン性樹脂組成物の固形分 100 g あたり、500 ミリモル以下であることが好ましい。500 ミリモル／100 g を超えると、樹脂が実際には得られなかったり、目的とする性能が得られないことがある。上記スルホニウム基、プロパルギル基及び炭素－炭素二重結合の合計含有量は、用いられる樹脂骨格に応じて、より好ましい含有量を設定可能であり、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラッククレゾール

ル型エポキシ樹脂の場合には、カチオン性樹脂組成物の固形分100gあたり、400ミリモル以下であることがより好ましい。

【0047】

上記カチオン性樹脂組成物は、例えば、一分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂に、エポキシ基と反応する官能基及びプロパルギル基を有する化合物を反応させて、プロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物を得る工程(i)、工程(i)で得られたプロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物中の残存エポキシ基に、スルフィド/酸混合物を反応させて、スルホニウム基を導入する工程(ii)により好適に製造することができる。

【0048】

上記エポキシ基と反応する官能基及びプロパルギル基を有する化合物(以下、「化合物(A)」と称する)としては、例えば、水酸基やカルボキシル基等のエポキシ基と反応する官能基とプロパルギル基とをともに含有する化合物であってよく、具体的には、プロパルギルアルコール、プロパルギル酸等を挙げることができる。これらのうち、入手の容易性及び反応の容易性から、プロパルギルアルコールが好ましい。

【0049】

上記カチオン性樹脂組成物に、必要に応じて、炭素-炭素二重結合を持たせる場合には、上記工程(i)において、エポキシ基と反応する官能基及び炭素-炭素二重結合を有する化合物(以下、「化合物(B)」と称する)を、上記化合物(A)と併用すればよい。上記化合物(B)としては、例えば、水酸基やカルボキシル基等のエポキシ基と反応する官能基と炭素-炭素二重結合とをともに含有する化合物であってよい。具体的には、エポキシ基と反応する基が水酸基である場合、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、アリルアルコール、メタクリルアルコール等を挙げることができる。エポキシ基と反応する基がカルボキシル基である場合、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フタル酸、イタコン酸;マレイン酸エチルエステル、フマル

酸エチルエステル、イタコン酸エチルエステル、コハク酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル等のハーフエステル類；オレイン酸、リノール酸、リシノール酸等の合成不飽和脂肪酸；アマニ油、大豆油等の天然不飽和脂肪酸等を挙げることができる。

【0050】

上記工程（i）においては、上記一分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂に上記化合物（A）を反応させて、プロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物を得るか、又は、上記化合物（A）と、必要に応じて、上記化合物（B）とを反応させてプロパルギル基及び炭素－炭素二重結合を有するエポキシ樹脂組成物を得る。この後者の場合、工程（i）においては、上記化合物（A）と上記化合物（B）とは、両者を予め混合してから反応に用いてもよく、又は、上記化合物（A）と上記化合物（B）とを別々に反応に用いてもよい。なお、上記化合物（A）が有するエポキシ基と反応する官能基と、上記化合物（B）が有するエポキシ基と反応する官能基とは同一であってもよく、異なってもよい。

【0051】

上記工程（i）において、上記化合物（A）と上記化合物（B）とを反応させる場合の両者の配合比率は、所望の官能基含有量となるように設定すればよく、例えば、上述したプロパルギル基と炭素－炭素二重結合の含有量となるように設定すればよい。

【0052】

上記工程（i）の反応条件は、通常、室温又は80～140℃にて数時間である。また、必要に応じて触媒や溶媒等の反応を進行させるために必要な公知の成分を使用することができる。反応の終了は、エポキシ当量の測定により確認することができ、得られた樹脂組成物の不揮発分測定や機器分析により、導入された官能基を確認することができる。このようにして得られる反応生成物は、一般には、プロパルギル基を一つ又は複数有するエポキシ樹脂の混合物であるか、又は、プロパルギル基と炭素－炭素二重結合とを一つ又は複数有するエポキシ樹脂の混

合物である。この意味で、上記工程 (i) によりプロパルギル基、又は、プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合を有するカチオン性樹脂組成物が得られる。

【0053】

工程 (ii) においては、上記工程 (i) で得られたプロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物中の残存エポキシ基に、スルフィド/酸混合物を反応させて、スルホニウム基を導入する。スルホニウム基の導入は、スルフィド/酸混合物とエポキシ基を反応させてスルフィドの導入及びスルホニウム化を行う方法や、スルフィドを導入した後、更に、酸又はフッ化メチル、塩化メチル、臭化メチル等のアルキルハライド等により、導入したスルフィドのスルホニウム化反応を行い、必要によりアニオン交換を行う方法等により行うことができる。反応原料の入手容易性の観点からは、スルフィド/酸混合物を使用する方法が好ましい。

【0054】

上記スルフィドとしては特に限定されず、例えば、脂肪族スルフィド、脂肪族-芳香族混合スルフィド、アラルキルスルフィド、環状スルフィド等を挙げることができる。具体的には、例えば、ジエチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジヘキシルスルフィド、ジフェニルスルフィド、エチルフェニルスルフィド、テトラメチレンスルフィド、ペンタメチレンスルフィド、チオジエタノール、チオジプロパノール、チオジブタノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-プロパノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-ブタノール、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-3-ブトキシ-1-プロパノール等を挙げることができる。

【0055】

上記酸としては特に限定されず、例えば、ギ酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸、ホウ酸、酪酸、ジメチロールプロピオン酸、塩酸、硫酸、リン酸、N-アセチルグリシン、N-アセチル-β-アラニン等を挙げることができる。

【0056】

上記スルフィド/酸混合物における上記スルフィドと上記酸との混合比率は、通常、モル比率でスルフィド/酸=100/40~100/100程度が好ましい。

【0057】

上記工程 (ii) の反応は、例えば、上記工程 (i) で得られたプロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物と、例えば、上述のスルホニウム基含有量になるように設定された所定量の上記スルフィド及び上記酸との混合物とを、使用するスルフィドの5～10倍モルの水と混合し、通常、50～90℃で数時間攪拌して行うことができる。反応の終了点は、残存酸価が5以下となることを目安とすればよい。得られた樹脂組成物中のスルホニウム基導入の確認は、電位差滴定法により行うことができる。

【0058】

スルフィドの導入後にスルホニウム化反応を行う場合も、上記に準じて行うことができる。上述のように、スルホニウム基の導入を、プロパルギル基の導入の後に行うことにより、加熱によるスルホニウム基の分解を防止することができる。

【0059】

上記カチオン性樹脂組成物の有するプロパルギル基の一部をアセチリド化する場合は、上記工程 (i) で得られたプロパルギル基を有するエポキシ樹脂組成物に、金属化合物を反応させて、上記エポキシ樹脂組成物中の一部のプロパルギル基をアセチリド化する工程によって行うことができる。上記金属化合物としては、アセチリド化が可能な遷移金属化合物であることが好ましく、例えば、銅、銀又はバリウム等の遷移金属の錯体又は塩を挙げることができる。具体的には、例えば、アセチルアセトン銅、酢酸銅、アセチルアセトン銀、酢酸銀、硝酸銀、アセチルアセトンバリウム、酢酸バリウム等を挙げることができる。これらのうち、環境適合性の観点から、銅又は銀の化合物が好ましく、入手容易性の観点から、銅の化合物がより好ましく、例えば、アセチルアセトン銅が、浴管理の容易性に鑑み、好適である。

【0060】

プロパルギル基の一部をアセチリド化する反応条件としては、通常、40～70℃にて数時間である。反応の進行は、得られたカチオン性樹脂組成物が着色することや、核磁気共鳴スペクトルによるメチンプロトンの消失等により確認することができる。かくして、カチオン性樹脂組成物中のプロパルギル基が所望の割合

でアセチリド化する反応時点を確認して、反応を終了させる。得られる反応生成物は、一般には、プロパルギル基の一つ又は複数がアセチリド化されたエポキシ樹脂の混合物である。このようにして得られたプロパルギル基の一部をアセチリド化したエポキシ樹脂組成物に対して、上記工程 (i i) によってスルホニウム基を導入することができる。

【0061】

なお、エポキシ樹脂組成物の有するプロパルギル基の一部をアセチリド化する工程と上記工程 (i i) とは、反応条件を共通に設定可能であるので、両工程を同時に行うことも可能である。両工程を同時に行う方法は、製造プロセスを簡素化することができるので有利である。

【0062】

このようにして、プロパルギル基及びスルホニウム基、必要に応じて、炭素-炭素二重結合、プロパルギル基の一部がアセチリド化したものを有する樹脂組成物を、スルホニウム基の分解を抑制しつつ、製造することができる。なお、アセチリドは、乾燥状態で爆発性を有するが、水性媒体中で実施され、水性組成物として目的物質を得ることができるので、安全上の問題は発生しない。

【0063】

上記カチオン電着接着剤組成物は、上述のカチオン性樹脂組成物を含有しており、カチオン性樹脂組成物自体が硬化性を有するので、上記カチオン電着接着剤組成物中において、硬化剤の使用は必ずしも必要ない。しかし、硬化性のさらなる向上のために使用してもよい。このような硬化剤としては、例えば、プロパルギル基及び炭素-炭素二重結合のうち少なくとも1種を複数個有する化合物、例えば、ノボラックフェノール等のポリエポキシドやペンタエリスリットテトラグリシジルエーテル等に、プロパルギルアルコール等のプロパルギル基を有する化合物やアクリル酸等の炭素-炭素二重結合を有する化合物を付加反応させて得た化合物等を挙げることができる。

【0064】

また、上記カチオン電着接着剤組成物には、硬化触媒を必ずしも使用する必要はない。しかし、硬化反応条件により、更に硬化性を向上させる必要がある場合に

は、必要に応じて、通常用いられる遷移金属化合物等を適宜添加してもよい。このような化合物としては特に限定されず、例えば、ニッケル、コバルト、マンガ
ン、パラジウム、ロジウム等の遷移金属に対して、シクロペンタジエンやアセチ
ルアセトン等の配位子や酢酸等のカルボン酸等が結合したもの等を挙げることが
できる。上記硬化触媒の配合量は、カチオン電着接着剤組成物中の樹脂固形分 1
00 g あたり、下限 0.1、上限 20 ミリモルであることが好ましい。

【0065】

上記カチオン電着接着剤組成物には、アミンを配合することができる。上記アミ
ンの配合により、電着過程における電解還元によるスルホニウム基のスルフィド
への変換率が増大する。上記アミンとしては特に限定されず、例えば、1 級～3
級の単官能及び多官能の脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミン等のアミン
化合物を挙げることができる。これらのうち、水溶性又は水分散性のものが好ま
しく、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエ
チルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリブチルアミン等の炭
素数 2～8 のアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジメタノールアミン、メ
チルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、モ
ルホリン、N-メチルモルホリン、ピリジン、ピラジン、ピペリジン、イミダゾ
リン、イミダゾール等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、
2 種以上を併用してもよい。なかでも、水分散安定性が優れているので、モノエ
タノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のヒドロキ
シアミンが好ましい。

【0066】

上記アミンは、直接、上記カチオン電着接着剤組成物中に配合することができる。
。従来の中和型アミン系の電着接着剤では、遊離のアミンを添加すると、樹脂中
の中和酸を奪うことになり、電着溶液の安定性が著しく悪化するが、本発明にお
いては、このような浴安定性の阻害が生じることはない。

【0067】

上記アミンの配合量は、カチオン電着接着剤組成物中の樹脂固形分 100 g あた
り、下限 0.3 meq、上限 25 meq が好ましい。0.3 meq/100 g 未

満であると、つきまわり性に対して十分な効果を得ることができず、 $25\text{ meq}/100\text{ g}$ を超えると、添加量に応じた効果を得ることができず不経済である。上記下限は、 $1\text{ meq}/100\text{ g}$ であることがより好ましく、上記上限は、 $15\text{ meq}/100\text{ g}$ であることがより好ましい。

【0068】

上記カチオン電着接着剤組成物には

、脂肪族炭化水素基を有する樹脂組成物を配合することもできる。上記脂肪族炭化水素基を有する樹脂組成物の配合により、得られる塗膜の耐衝撃性が向上する。上記脂肪族炭化水素基を有する樹脂組成物としては、樹脂組成物の固形分 100 g あたりスルホニウム基 $5\sim400$ ミリモル、炭素数 $8\sim24$ の不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい脂肪族炭化水素基 $80\sim135$ ミリモル及び炭素数 $3\sim7$ の不飽和二重結合を末端に有する有機基及びプロパルギル基のうち少なくとも1種 $10\sim315$ ミリモルを含有し、かつ、スルホニウム基、炭素数 $8\sim24$ の不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい脂肪族炭化水素基及び炭素数 $3\sim7$ の不飽和二重結合を末端に有する有機基及びプロパルギル基の合計含有量が樹脂組成物の固形分 100 g あたり 500 ミリモル以下であるものを挙げることができる。

【0069】

上記カチオン電着接着剤組成物に対して、脂肪族炭化水素基を有する樹脂組成物を配合する場合、カチオン電着接着剤組成物中の樹脂固形分 100 g あたり、スルホニウム基 $5\sim400$ ミリモル、炭素数 $8\sim24$ の不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい脂肪族炭化水素基 $10\sim300$ ミリモル及びプロパルギル基及び炭素数 $3\sim7$ の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計 $10\sim485$ ミリモルを含有し、かつ、スルホニウム基、炭素数 $8\sim24$ の不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい脂肪族炭化水素基及びプロパルギル基及び炭素数 $3\sim7$ の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計含有量が、カチオン電着接着剤組成物中の樹脂固形分 100 g あたり、 500 ミリモル以下であり、上記炭素数 $8\sim24$ の不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい脂肪族炭化水素基の含有割合が、電着接着剤中の樹脂固形分の $3\sim30$ 質量%であることが好ましい。

【0070】

上記カチオン電着接着剤組成物に対して、脂肪族炭化水素基を有する樹脂組成物を配合する場合、スルホニウム基が5ミリモル/100g未満であると、充分なつきまわり性や硬化性を発揮することができず、また、水和性、浴安定性が悪くなる。400ミリモル/100gを超えると、基板表面への被膜の析出が悪くなる。また、炭素数8～24の不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい脂肪族炭化水素基が80ミリモル/100g未満であると、耐衝撃性の改善が不十分であり、350ミリモル/100gを超えると、樹脂組成物の取扱性が困難となる。プロパルギル基及び炭素数3～7の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計が10ミリモル/100g未満であると、他の樹脂や硬化剤と組み合わせて使用する場合であっても、充分な硬化性を発揮することができず、315ミリモル/100gを超えると、耐衝撃性の改善が不十分となる。スルホニウム基、炭素数8～24の不飽和二重結合を鎖中に含んでいてもよい脂肪族炭化水素基及びプロパルギル基及び炭素数3～7の不飽和二重結合を末端に有する有機基の合計含有量は、カチオン性樹脂組成物の固形分100gあたり500ミリモル以下である。500ミリモルを超えると、樹脂が実際には得られなかったり、目的とする性能が得られないことがある。

【0071】

上記カチオン電着接着剤組成物は、例えば、上記カチオン性樹脂組成物に、必要に応じて、上述の各成分を混合し、水に溶解又は分散すること等により得ることができる。電着工程に使用する際には、不揮発分が下限10質量%、上限30質量%の浴液となるように調製されることが好ましい。また、電着接着剤中のプロパルギル基、炭素-炭素二重結合及びスルホニウム基の含有量が、上述のカチオン性樹脂組成物のところで示した範囲を逸脱しないように調製されることが好ましい。

【0072】

上記工程(1)で使用する導電性材は、電着工程を行うことが可能な導電性を示す基材であり、板状又はフィルム状のものであれば特に限定されず、例えば、鉄、銅、アルミニウム、金、銀、ニッケル、スズ、亜鉛、チタン、タングステン等

及びこれらの金属を含む合金による板、成形物等の金属成形品を挙げることができる。また、本発明の積層体の製造方法によって得られる積層体において形成される二つの導電性材は、同一のものであっても、異なるものであってもよい。カチオン性樹脂がスルホニウム基とプロパルギル基とを有するカチオン性樹脂組成物である場合、イオウ原子と導電性材との結合が形成されやすいため、導電性材は、銅、アルミニウム、鉄又はこれらを主体とする合金であることがより好ましい。

【0073】

上記工程（１）において、上記電着工程を行う方法としては、例えば、上記カチオン電着接着剤組成物中に上記導電性材を浸漬して陰極とし、陽極との間に、通常、50～450Vの電圧を印加して行う方法を例示することができる。上記印加電圧が50V未満である場合、電着が不十分となり、450Vを超える場合、消費電力が大きくなり、経済的でない。上記カチオン電着接着剤組成物を使用して上述の範囲内で電圧を印加すると、電着過程における急激な膜厚の上昇を生じることなく、素材の表面全体に均一な被膜を形成することができる。上記電圧を印加する場合の上記カチオン電着接着剤組成物の浴液温度は、通常、10～45℃が好ましい。一方、電圧を印加する時間は、電着条件によって異なるが、一般には、2～4分とすることができる。

【0074】

本発明の積層体の製造方法においては、上記電着工程を行った後、乾燥工程を行ってもよい。上記乾燥は、接着面が形成された導電性材を硬化反応が生じない温度範囲で加熱する工程である。このような乾燥を行うことによって、接着面中に残存する溶媒等の揮発成分が十分に除去され、接着強度、絶縁性の向上及び均一化を図ることができる。上記乾燥は、下限室温、好ましくは下限50℃、上限100℃の温度範囲に、5～20分間加熱することによって行うことが好ましい。

【0075】

本発明の積層体の製造方法は、第二の工程が、上記工程（１）で得られた導電性材の接着面を機能性材の両面に接着させる工程（２）である。上記機能性材に上記工程（１）で得られた２個の接着性樹脂層を有する導電性材を接着することに

よって、図 1 に例示したような積層構造を有する積層体を得ることができる。

【0076】

上記機能性材は、電子材料分野において一定の機能を発現する素材で板状又はフィルム状の形状を有するものであれば特に限定されず、例えば、上記工程（1）において使用される導電性材や、プラスチック成形品等の有機物、無機物、発泡体等を挙げることができる。

【0077】

上記有機物としては特に限定されず、例えば、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂等による板、成形物等を挙げることができる。

上記無機物としては特に限定されず、例えば、チタン酸バリウム等を挙げることができる。

【0078】

上記工程（2）は、加熱接着工程と加熱硬化工程とからなるものであることが好ましい。上記加熱接着工程は、接着性樹脂層が硬化反応を生じない程度に加熱して、接着性樹脂層を熔融させ、これに被接着物を接着する工程である。これによって、導電性材と被接着物が密着されるものである。また、導電性材と被接着物との両方の接着面に接着性樹脂層が形成されている場合、上記加熱接着工程によって2つの接着性樹脂層が熔融混和され、均一な接着層となる。このような均一な接着層となることによって、更に接着強度が向上する。

【0079】

上記加熱接着工程の加熱条件としては、70～200℃で、数秒～数十分間加熱することが好ましい。上記下限未満であると、導電性材と被接着物との十分な密着を図ることができないおそれがある。上記上限を超えると、接着性樹脂層が十分に被接着物と密着しないうちに硬化してしまうため、接着強度が低下するおそれがある。

【0080】

上記加熱硬化工程は、導電性材の接着面と機能性材の被接着面とを密着させ、更

に加熱することによって接着性樹脂層を硬化させ、硬化に伴って接着面と被接着面とを強固に接着させる工程である。

【0081】

上記加熱硬化工程の加熱条件としては、120～260℃、好ましくは160～240℃で、10～30分間加熱することによって接着性樹脂層を硬化させ、導電性材の接着面と機能性材の被接着面とを接着性樹脂層を介して、強固に接着することができる。上記下限未満であると、硬化が不十分となり、接着強度が低下するおそれがある。上記上限を超えても、接着強度の向上は見られず、経済的でないおそれがある。なお、上記加熱接着工程と加熱硬化工程は連続して行ってもよい。

【0082】

上記工程（2）は、真空プレス装置を使用して行うことが好ましい。真空プレス装置を使用しながら導電性材の接着面と機能性材の被接着面とを接着させることより、接着時において、接着性樹脂層中に含まれている気泡を取り除くことができる。このため、得られる積層体の接着強度をより高めることができる。上記真空プレス装置としては、従来より知られている装置を使用することができる。

【0083】

上記工程（2）は、上記機能性材の両面への上記接着層を有する導電性材の接着を同時に行うものであっても、片面に対して導電性材の接着を行い、加熱硬化後に他方の面に対して導電性材の接着を行うものであってもよい。

【0084】

上記機能性材が上記導電性材である場合には、上記機能性材は、両面又は片面に接着性樹脂層を有する導電性材であることが好ましい。接着性樹脂層としては特に限定されず、例えば、一般の接着剤を塗布した層等、当業者によってよく知られている接着性樹脂層でもよいが、上記工程（1）を行うことによって得られる接着性樹脂層を有する導電性材を機能性材として用いることが好ましい。この場合、接着性樹脂層同士を接触させて、硬化させることができ、硬化後において、それぞれの導電性材と接着性樹脂層との間が共有結合によって結合されるため、

結果として、接着面と被接着面との接着強度をより向上させることができる。

【0085】

上記機能性材が、例えば、上記有機物、又は、上記無機物である場合には、上記積層体の製造方法により得られる積層体は、コンデンサとして好適に用いることができる。

【0086】

上記積層体の製造方法により得られる積層体は、導電性材と機能性材との接着強度が高く、かつ、導電性材と機能性材との間に形成される硬化樹脂層は、絶縁性に優れるものである。従って、このような積層体は、電子材料の分野において好適に用いることができるものである。このような積層体も、本発明の1つである。

【0087】

本発明の積層体の製造方法は、2個の導電性材の各々にカチオン電着接着剤組成物を用いて電着工程を行うことによって2個の導電性材の各々に接着面を形成する工程(1)、上記工程(1)で得られた各々の接着性樹脂層を有する接着面を機能性材の両面に接着させる工程(2)からなる積層体の製造方法であって、上記カチオン電着接着剤組成物は、接着時に金属表面と共有結合を形成する官能基を有するカチオン性樹脂からなり、加熱硬化時に揮発成分が実質的に発生しないものであることにより、導電性材と機能性材との間の絶縁性及び接着強度に優れる積層体を得ることができる方法であり、更に、上記カチオン性樹脂が不飽和結合を有するものである場合には、このような効果が向上するものである。特に、上記カチオン性樹脂がスルホニウム基とプロパルギル基とを有するカチオン性樹脂組成物である場合には、形成される接着性樹脂層がスルホニウム基を有するものであるため、加熱硬化後において、イオウ原子と導電性材との間が共有結合によって結合し、より強固に接着させることができ、また、絶縁性にもより優れたものとなる。また、電着工程において電圧が印加され、電気化学的な反応を生じることが必須であって、単に加熱することのみによっては、硬化反応の進行がないため、安定性にもより優れるものである。従って、上記積層体の製造方法は、電子材料分野において好適に用いることができるものである。

【0088】

【実施例】

以下に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。また実施例中、「部」は特に断りのない限り「質量部」を意味する。

【0089】

製造例1 スルホニウム基とプロパルギル基とを有するエポキシ樹脂組成物の製造

エポキシ当量200.4のエポトートYDCN-701（東都化成社製のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂）100.0質量部にプロパルギルアルコール23.6質量部、ジメチルベンジルアミン0.3質量部を攪拌機、温度計、窒素導入管及び還流冷却管を備えたセパラブルフラスコに加え、105℃に昇温し、3時間反応させてエポキシ当量が1580のプロパルギル基を含有する樹脂組成物を得た。このものに銅アセチルアセトナート2.5質量部を加え50℃で1.5時間反応させた。プロトン（ ^1H ）NMRで付加プロパルギル基末端水素の一部が消失していることを確認した（14ミリモル/100g樹脂固形分相当量のアセチリド化されたプロパルギル基を含有）。このものに、1-（2-ヒドロキシエチルチオ）-2,3-プロパンジオール10.6質量部、氷酢酸4.7質量部、脱イオン水7.0質量部を入れ75℃で保温しつつ6時間反応させ、残存酸価が5以下であることを確認した後、脱イオン水43.8質量部を加え、目的の樹脂組成物溶液を得た。このものの固形分濃度は70.0質量%、スルホニウム価は28.0ミリモル/100gワニスであった。数平均分子量（ポリスチレン換算GPC）は2443であった。

【0090】

製造例2 カチオン電着接着剤組成物の製造

製造例1で得られたエポキシ樹脂組成物142.9質量部、脱イオン水157.1質量部を加え、高速回転ミキサーで1時間攪拌後、更に脱イオン水373.3質量部を加え、固形分濃度が15質量%となるように水溶液を調製し、カチオン電着接着剤組成物を得た。

【0091】

実施例 1

〔積層体 1 の作成〕

厚さ 5 mm、250 mm 角の 2 個のアルミ板の片面を、電着塗膜が付着しないように剥離が容易な樹脂製マスキングテープでマスキングした後、反対面に、得られたカチオン電着接着剤組成物を電着塗装して接着性樹脂層を形成し、2 個の接着性樹脂層を有するアルミ板を得た。

得られた 2 個の接着性樹脂層を有するアルミ板を、熱風循環式乾燥炉にて 90℃ で 10 分間乾燥を行い、半硬化膜を形成した。この半硬化した接着性樹脂層は、常温でタック性がなく、タック性が出始める温度は 60℃ 以上であった。このときの電着塗膜の厚みは、15～20 μm であった。

乾燥後の 2 個のアルミ板のマスキングテープを剥離した後、2 個のアルミ板の半硬化膜を有する面を対向し、その間に、厚さ 0.7 mm、65×10 mm の銅板をはさみ込んで重ね合わせ、真空プレス装置にて 3 個の金属を積層し、接着させた。引き続き 190℃ で 25 分間加熱して半硬化膜の硬化を行い、積層体 1 を得た。なお、真空プレス条件は、190℃、0.5 MPa で 3 秒間とした。このときの電着塗膜の厚みは 12～20 μm であった。

【0092】

実施例 2

アルミ板の代わりに厚さ 2 mm、65×10 mm のポリプロピレン製フィルムを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、積層体 2 を得た。

【0093】

実施例 3

厚さ 0.8 mm、70×150 mm 角の鉄板の片面を、電着塗膜が付着しないように剥離が容易な樹脂製マスキングテープでマスキングした後、反対面に、得られたカチオン電着接着剤組成物を電着塗装して接着性樹脂層を形成し、接着性樹脂層を有する鉄板を得た。

得られた接着性樹脂層を有する鉄板を、テトラヒドロフラン (THF) を用いて、接着性樹脂層を溶解した後、10 mm 角の大きさに切り出し、サンプルを作製

した。

このサンプルを「AXIS-HS」（島津製作所社製XPS）を使用してサンプルの表面状態（鉄と接着性樹脂層との結合状態）を測定し、測定結果を図2に示した。サンプルをそのまま測定すると、残留している塗膜の膜厚が分析深さより厚いため、鉄との界面を観測することができず、塗膜中に存在するスルフィドに帰属されるピーク（163.7 eV）が見られ、スパッタリングすることにより塗膜をある程度除去し、鉄との界面が分析可能になるとS-F eに帰属されるピーク（161.9 eV）が見られた。これにより、電着塗装において、形成された接着性樹脂層と鉄板との間で、共有結合（S-F e間）が形成されていることがわかった。

【0094】

比較例1及び2

製造例2で得られたカチオン電着接着剤組成物の代わりに、パワートップU-30（日本ペイント社製ブロックイソシアネート硬化型エポキシ樹脂系カチオン電着接着剤）を使用したこと以外は、各々、実施例1及び2と同様にして積層体3及び4を得た。

【0095】

〔評価試験〕

得られた積層体1～4の90度剥離引き剥がし接着力を、島津製作所社製オートグラフAGS-100を用いて測定した。なお、測定条件は、引っ張りスピード5mm/分、20℃とした。

【0096】

【表1】

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
90度剥離引き剥がし接着力 (kN/m)	12	1.5	0.7	0.4

【0097】

表1から、実施例1、2で得られた積層体は、比較例1、2で得られたものに比

べて、接着強度が高いものであった。

【0098】

【発明の効果】

本発明の積層体の製造方法は、上述した構成よりなるので、得られる積層体は、接着強度に優れるものである。従って、本発明の積層体の製造方法は、電子材料分野において好適に使用することができるものであり、得られる積層体は、例えば、コンデンサ等の電子部品として好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の積層体の製造方法によって製造される積層体の一例を示す図である。

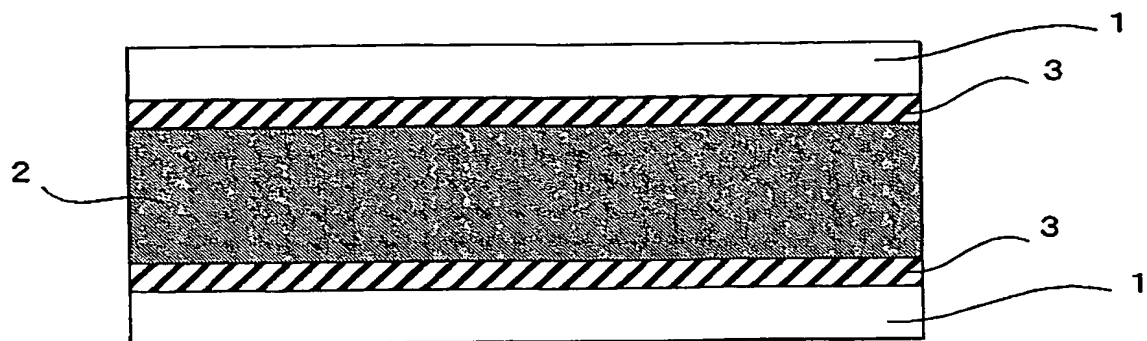
【図2】 XPSの測定結果を示す図である。

【符号の説明】

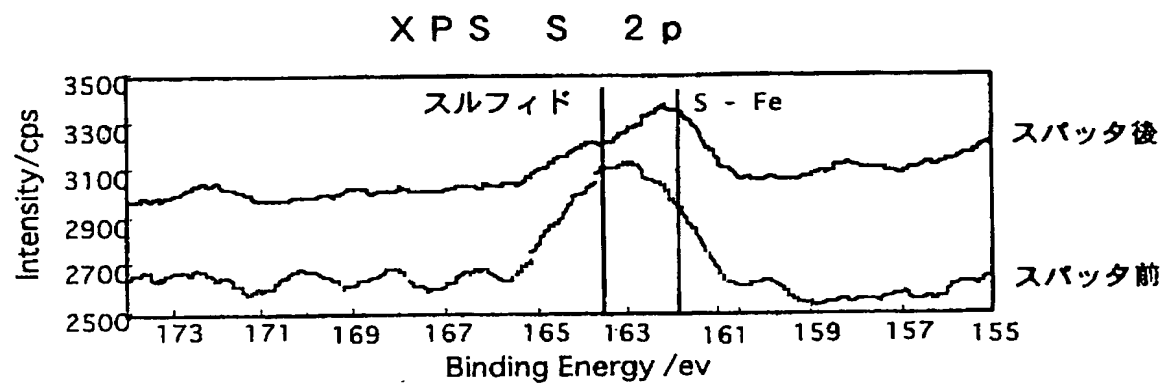
1. 導電性材
2. 機能性材
3. 接着層

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 導電性材と機能性材との間の絶縁性及び接着強度に優れ、製造に際して有機溶媒を使用する必要がない積層体の製造方法、及び、それにより得られる積層体を提供する。

【解決手段】 カチオン電着接着剤組成物を用いた電着工程によって導電性材に接着面を形成する工程（１）、上記工程（１）で得られた導電性材の接着面を機能性材の両面に接着させる工程（２）からなる積層体の製造方法であって、上記カチオン電着接着剤組成物は、接着時に金属表面と共有結合を形成する官能基を有するカチオン性樹脂からなり、加熱硬化時に揮発成分が実質的に発生しない積層体の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-272101
受付番号	50201398179
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成14年 9月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 9月18日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 7 2 1 0 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 0 0 5 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

氏 名

日本ペイント株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.